

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176396

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08L 55/02  
C08K 3/00  
C08K 5/49  
C08L 51/00

(21)Application number : 06-324303

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

## (54) FLAME-RETARDANT STYRENE RESIN COMPOSITION HAVING IGNITION MELT-DRIPPING PROPERTY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a flame-retardant styrene resin composition containing a rubber-modified styrene resin having a specific reduced viscosity of the resin part and a phosphorous-based flame-retardant, having good ignition melt-dripping property, flame-retardancy, heat-resistance, impact resistance and fluidity and useful for household appliance parts, OA equipment parts, etc.

**CONSTITUTION:** This flame-retardant styrene resin composition having excellent ignition dripping property, flame-retardancy, heat-resistance, impact resistance and fluidity can be produced by compounding (A) a rubber-modified styrene resin having a reduced viscosity ( $\eta_{sp}/C$ ) of the resin part of 0.4–0.6 and obtained by the free radical polymerization of a vinyl monomer such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene or acrylonitrile in the presence of a rubbery polymer such as a diene rubber having a glass transition temperature of  $\leq -30^{\circ}\text{C}$  (e.g. polybutadiene, poly(styrene-butadiene), isoprene rubber or chloroprene rubber) with (B) a phosphorus-based flame-retardant such as phosphine, phosphine oxide, phosphonium salt, phosphinic acid salt, phosphoric acid ester or phosphorous acid ester.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-176396

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 L 55/02

LMC

C 08 K 3/00

5/49

C 08 L 51/00

LKN

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平6-324303

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)12月27日

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 着火溶融滴下性難燃スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物の提供。

【構成】 (A) 樹脂部分の還元粘度  $\eta_{SP/C}$  が 0.4 ~ 0.6 であるゴム変性スチレン系樹脂と、(B) リン系難燃剤を含有する、着火溶融滴下性難燃スチレン系樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 樹脂部分の還元粘度  $\eta_{SP/C}$  が 0.4 ~ 0.6 であるゴム変性スチレン系樹脂と、(B) リン系難燃剤を含有する、着火溶融滴下性難燃スチレン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は着火溶融滴下性難燃スチレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL（アンダーライターズ・ラボラトリ）燃焼試験の規制が年とともに厳しくなってきており、より高度の難燃化が要求されている。より高度の難燃化技術としては難燃剤を增量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用することは経済的でないだけでなく有毒ガスの発生や機械的性質の低下を助長するために好ましくない。この為、できる限り少量の難燃剤を用いて樹脂を難燃化する手法の開発が望まれていた。

【0003】 従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えば、スチレン系樹脂、メラミン等の窒素化合物、ポリオール、及び有機リン酸エステルからなる樹脂組成物（特開平4-117442号公報）、特定の平均ゴム粒子径のゴム変性スチレン樹脂とハロゲン系難燃剤からなる着火後溶融滴下型自己消炎性スチレン系樹脂組成物（特公平6-43542号公報）が開示されている。しかしながら、上記公報の樹脂組成物は、難燃性が充分でなく、工業的使用が狭められる。また、上記公報には、特定の樹脂部分の分子量（溶融粘度）を有することにより、着火溶融滴下性が著しく向上することが開示されていないし、暗示さえされていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物の提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはスチレン系

樹脂の難燃性の改良技術を鋭意検討した結果、(A) 特定の樹脂部分の分子量（溶融粘度）を有するゴム変性スチレン系樹脂と(B) リン系難燃剤とを組み合わせることにより、驚くべきことに耐熱性と耐衝撃性と流動性を保持しつつ、着火溶融滴下性と難燃性を飛躍的に向上させることができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、(A) 樹脂部分の還元粘度  $\eta_{SP/C}$  が 0.4 ~ 0.6 であるゴム変性スチレン系樹脂と、(B) リン系難燃剤を含有する、着火溶融滴下性難燃スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0006】 以下、本発明を詳しく述べる。本発明の樹脂組成物は、(A) 特定のゴム変性スチレン系樹脂と(B) リン系難燃剤を含有する。上記(A) 成分は、成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担うための成分であり、(B) 成分は、(A) 成分に対して難燃性を付与するための成分である。ここで、(A) ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の還元粘度  $\eta_{SP/C}$  が 0.4 ~ 0.6 であることが必須である。還元粘度  $\eta_{SP/C}$  が 0.4 未満では、衝撃強度が著しく低下し、一方、0.6 を越えると、着火溶融滴下性が低下することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明において前記(A) 成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム変性体単独、またはゴム変性体を主体にゴム非変性スチレン系樹脂を含有した樹脂をも含む。上記ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共に重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

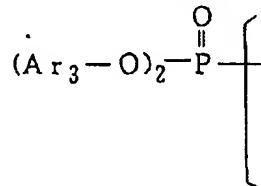
【0008】 このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が -30°C 以下であることが必要であり、-30°C を越えると耐衝撃性が低下する。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレンジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0009】 上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレ

ン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。ここで、スチレンを主体に $\alpha$ -メチルスチレンを用いると、着火溶融滴下性が向上する。また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和二トリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0010】本発明の樹脂組成物が含有するゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μmが好ましく、特に0.2~3.0 μmが好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0011】本発明の樹脂組成物が含有するゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/c$ \*



【0015】(但し、Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5、Ar6はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、4, 4'-ジオキシジアリールアルカン基から選ばれる芳香族基である。また、nは0~3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。)

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体が好ましく、例えば、(化1)に示したトリクレジルfosfateやトリフェニルfosfate等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体である。

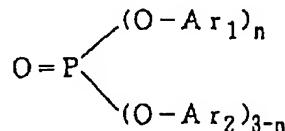
【0016】本発明で前記リン系難燃剤として用いられる②

\* (0.5 g/dl、トルエン溶液、30℃測定)は、0.40~0.60 dl/gの範囲であり、0.50~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0012】本発明において(B)成分として使用するリン系難燃剤は、①有機リン化合物、②赤リン、③無機系リン酸塩等が挙げられる。上記①有機リン化合物は、例えは、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ヘンタエリスリトールジエチルジfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ペンタエリスリトールジフェニルジfosfate、ジシクロベンチルハイポジfosfate、ジネオベンチルハイポfosfate、フェニルピロカテコールfosfate、エチルピロカテコールfosfate、ジピロカテコールハイポジfosfateである。ここで、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体(化1)、芳香族系リン酸エステル結合体(化2)が好ましい。

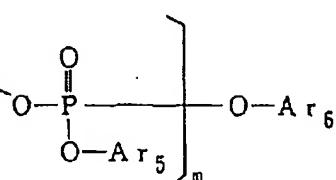
【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



赤リンは、一般的の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

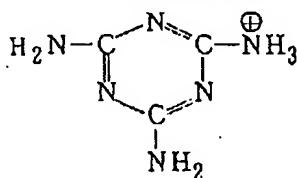
【0017】前記リン系難燃剤として用いる③無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。本発明の樹脂組成物に、必要に応じて、(A)成分以外の

熱可塑性樹脂を配合することができる。例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。

【0018】本発明の樹脂組成物に、必要に応じて(B)リン系難燃剤以外の難燃剤として、ハロゲン系または無機系難燃剤を配合することができる。上記ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

【0019】また、必要に応じて含有することができる、前記無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化ズズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的に有利である。

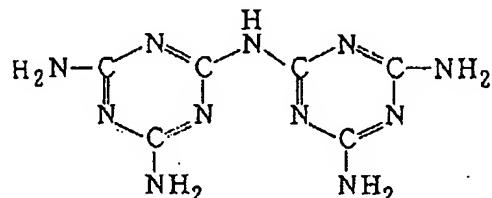
【0020】本発明の樹脂組成物は、更に高度な難燃性\*



\*が要求される場合には、必要に応じて、①トリアジン骨格含有化合物、②ノボラック樹脂、③含金属化合物、④シリコーン樹脂、⑤シリコーンオイル、⑥シリカ、⑦アラミド繊維、⑧フッ素系樹脂、⑨ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤を含有することができる。上記①トリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム(化3)、メレム(化4)、メロン(600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート(化5)、リン酸メラミン(化6)、サクシノグアナミン(化7)、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂(化8)、BTレジン(化9)等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

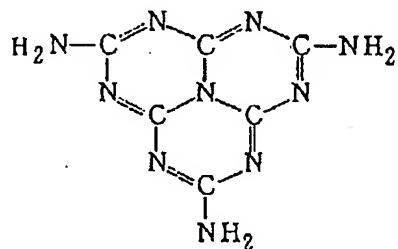
【0021】

【化3】



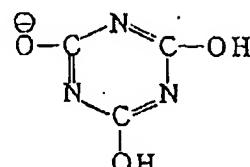
【0022】

【化4】



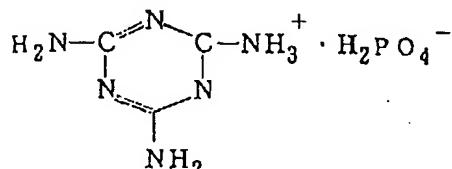
【0023】

【化5】



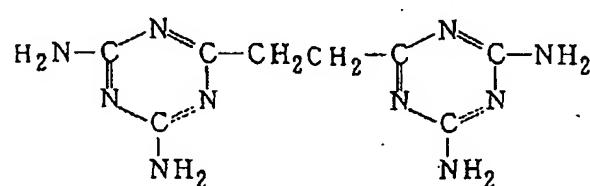
【0024】

【化6】



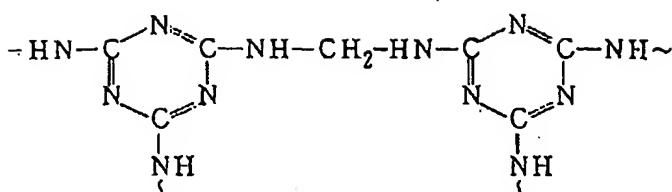
【0025】

【化7】



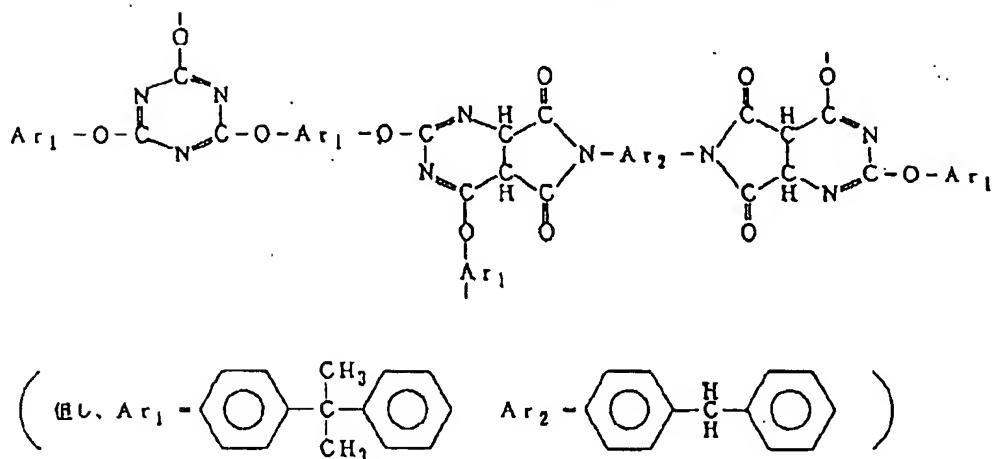
【0026】

\* \* 【化8】



【0027】

※ ※ 【化9】

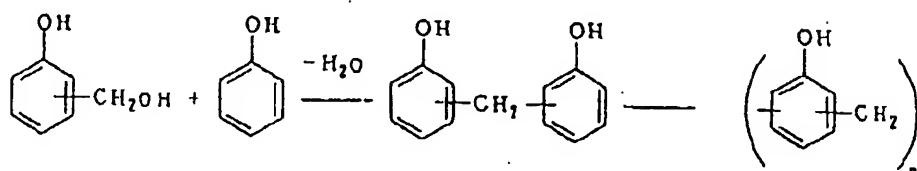
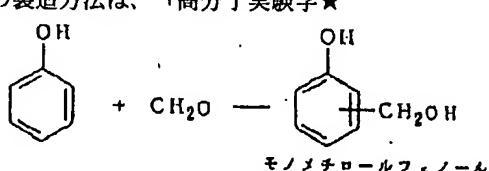


【0028】前記②ノボラック樹脂は、難燃助剤であり、かつヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと併用する場合には、流動性と耐熱性の向上剤でもある。そして、その樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑性樹脂であり、その製造方法は、「高分子実験学★

★5 重縮合と重付加」（共立出版 昭55-8-15）  
p. 437～455に記載されている。ノボラック樹脂製造の一例を（化10）に示す。

【0029】

【化10】



【0030】前記③ノボラック樹脂を構成するフェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-ジメチル-、3, 5-ジメチル-、2, 3, 5-トリメチル-、3, 4, 5-トリメチル-、p-t-ブチル-、p-n-オクチル-、p-ステアリル-、p-フェニル-、p-(2-フェニルエチル)-、o-イソプロピル-、p-イソプロピル-、m-イソプロピル-、p-メトキシ-、及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル-p-ヒドロキシ

40 ベンゾエート、p-シアノ-、及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシリ-p-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

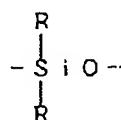
【0031】前記③ノボラック樹脂を構成するアルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-ブ

ロバナール、n-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナール、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。前記③含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タンクス滕等の単体または、それらの複合体(合金)であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タンクス滕、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0032】前記④シリコーン樹脂は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{RSiO}_3/2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_1/2$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有するシリコーン樹脂である。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ペンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコーン樹脂が好ましい。このようなシリコーン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。前記⑤シリコーンオイルは、(化11)に示される化学結合単位からなるポリジオルガノシロキサンである。

【0033】

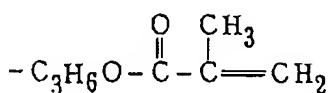
(化11)



【0034】上式中のRは、C1~8のアルキル基、C6~13のアリール基、(化12)(化13)で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有することが好ましい。

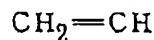
【0035】

(化12)



【0036】

(化13)



【0037】前記シリコーンオイルの粘度は、600~1000000センチボイズ(25°C)が好ましく、さらに好ましくは90000~150000センチボイ

ズ(25°C)である。前記⑥シリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0038】上記シランカップリング剤は、p-スチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3,4エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アグリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエボキシシラン、及びN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチルトリメトキシシランが好適である。

【0039】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪拌はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪拌しながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0040】前記⑦アラミド繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。前記⑧フッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共に重合可能なモノマーと併用してもよい。

【0041】前記⑨ポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400°Cの空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。本発明の樹脂組成物は、成形加工流動性が要求される場合には、必要に応じて、①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステ

ル単位からなる共重合樹脂、②脂肪族炭化水素、③高級脂肪酸、④高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪族アルコール、または⑦金属石鹼から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤を含有することができる。

【0042】上記①共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、(A)の説明において示した芳香族ビニル単位であり、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3～40重量%が好ましく、更には、5～20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度(樹脂10重量%のメチルエチルケトン溶液、測定温度25℃)が、2～10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。前記②脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。前記③高級脂肪酸は、カプロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸等の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0043】前記④高級脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリルのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプロン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0044】前記⑤高級脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチ

ロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(1,2-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0045】前記⑥高級脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロロヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0046】前記⑦金属石鹼は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。本発明の樹脂組成物は、更に高度な衝撃強度が要求される場合には、必要に応じて、熱可塑性エラストマーを含有することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエスチル系、ポリウレタン系、1,2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単量体と共にジエン単量体からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単量体部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体である。芳香族ビニル単量体と共にジエン単量体からなるブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、(A)の説明において示した芳香族ビニル単量体であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

50. 【0047】また、上記ブロック共重合体を構成する共

役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単量体からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、S B、S(B S) n、(但し、nは1~3の整数)、S(B S B) n、(但し、nは1~2の整数)のリニアーブロック共重合体や、(S B) n X(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもS Bの2型、S B Sの3型、S B S Bの4型のリニアーブロック共重合体が好ましい。

【0048】本発明の樹脂組成物は、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、①紫外線吸収剤、②ヒンダードアミン系光安定剤、③酸化防止剤、④ハロゲン捕捉剤、⑤遮光剤、⑥金属不活性剤、または⑦消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤を含有することができる。上記①紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、またはc i s - t r a n s 異性化することにより(シアノアクリレート系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分である。その具体例は、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等野2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-t-オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-アトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類、及びエチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル

10

20

30

40

50

-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類である。

【0049】前記②ヒンダードアミン系光安定剤は、光エネルギーにより生成したハイドロパーオキサイドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-O R、N-OHを生じ、安定化させるための成分である。その具体例は、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-t-オクチチリアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物等である。

【0050】前記③酸化防止剤は、熱成形時または光暴露により、生成したハイドロパーオキシラジカル等の過酸化物ラジカルを安定化したり、生成したハイドロパーオキサイド等の過酸化物を分解するための成分である。その具体例は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び/または過酸化物分解剤である。前者は、ラジカル連鎖禁止剤として、後者は、系中に生成した過酸化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止する。

【0051】前記③酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤は、2, 6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、スタイレネイテドフェノール、n-オクタデシル3-(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、2-ターシャルブチル-6-(3-ターシャルブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジターシャルベンチルフェニル)エ

チル] - 4, 6-ジターシャルベンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、アルキレイテッドビスフェノール、テトラキス[メチレン3-(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-(3-(3-ターシャルブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等である。

【0052】また、前記③酸化防止剤としての過酸化物分解剤は、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジターシャルブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤またはジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤である。

【0053】前記④ハロゲン捕捉剤は、熱成形時または光暴露時に生成する遊離ハロゲンを捕捉するための成分である。その具体例は、ハイドロタルサイト、ゼオライト、酸化マグネシウム、ステアリン酸カリシウム、ステアリン酸亜鉛等の塩基性金属塩、有機錫化合物、または有機エポキシ化合物である。上記④ハロゲン捕捉剤としてのハイドロタルサイトは、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩またはその結晶水をふくまないので、天然物及び合成品が含まれる。天然物としては、Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの構造のものが挙げられる。また、合成品としては、Mg<sub>0.7</sub>A<sub>10.3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>·0.54H<sub>2</sub>O、Mg<sub>4.5</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>13</sub>CO<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O、Mg<sub>4.2</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>12.4</sub>CO<sub>3</sub>·Zn<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ca<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>14</sub>B<sub>12</sub>(OH)<sub>29.6</sub>·4.2H<sub>2</sub>O等が挙げられる。

【0054】前記ゼオライトは、Na<sub>2</sub>O·A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>Oで示されるA型ゼオライト、または周期律表第ⅠⅠ族及び第ⅠⅣ族の金属から選ばれた少なくとも一種の金属を含む金属置換ゼオライトである。そして、その置換金属としては、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Zr、Sn等であり、特にCa、Zn、Baが好ましい。

【0055】前記④ハロゲン捕捉剤としての有機エポキシ化合物は、エポキシ化大豆油、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、4..

4'ースルホビスフェノール・ポリグリシジルエーテル、N-グリシジルタルイミド、または水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシルスピロ[5, 5]-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロベンタジエンベポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂環式エポキシ化合物等である。

【0056】前記⑤遮光剤は、光が高分子バルクに達するのを防止するための成分である。その具体例は、ルチル型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化セリウム( CeO<sub>2</sub> )等である。前記⑥金属不活性剤は、キレート化合物により樹脂中の重金属イオンを不活性化するための成分である。その具体例は、アシッドアミン誘導体、ベンゾトリアゾール、及びその誘導体倒である。前記⑦消光剤は、高分子中の光励起したハイドロパー-オキサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であり、有機ニッケル等が知られている。本発明の樹脂組成物は、上述した以外の成分として滑剤、充填剤、ガラス纖維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0057】本発明の樹脂組成物は、(A)ゴム変性スチレン系樹脂が70~99重量%、(B)リン系難燃剤が30~1重量%を含有することが好ましい。ここで上記範囲内では、着火溶融滴下性、難燃性、成形加工流動性、衝撃強度、及び耐熱性のバランス特性が優れている。このようにして得られた組成物を例えれば、射出成形機または押出成形機を用いて得られた成形品は難燃性、衝撃強度及び耐熱性が優れている。

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

#### (1) ゴム重量平均粒子径

ゴム変性芳香族ビニル樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過電子顕微鏡写真

17

中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここでN<sub>i</sub>は、粒子がD<sub>i</sub>であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度  $\eta_{SP}/C$

ゴム変性スチレン系樹脂1 gにメチルエチルケトン18 mlとメタノール2 mlの混合溶媒を加え、25°Cで2時間振とうし、5°C、18000 rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0059】このようにして得られた樹脂0.1 gをトルエンに溶解し、濃度0.5 g/dlの溶液とし、この溶液10 mlをキャノンーフェンスケ型粘度計に入れ、30°Cでこの溶液流下秒数t<sub>1</sub>を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数t<sub>0</sub>を測定し、以下の式により算出した。

$$\eta_{SP}/C = (t_1 / t_0 - 1) / C \quad (C: \text{ポリマー濃度 } g/dl)$$

(3) アイソット衝撃強さ

\* 20

ポリブタジエン	10.5 重量%
スチレン	74.2 重量%
エチルベンゼン	15.0 重量%
$\alpha$ -メチルスチレン2量体(連鎖移動剤)	0.27 重量%
1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-	
トリメチルシクロヘキサン(重合開始剤)	0.03 重量%

【0061】次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190 rpm、126°C、第2段は50 rpm、133°C、第3段は20 rpm、140°C、第4段は20 rpm、155°Cで重合を行った。引き続きこの固形分7.3%の重合液を脱揮装置に導き、未反応单量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 μm、還元粘度  $\eta_{SP}/C$  は0.53 dl/gであった。上記HIPS-1の製造において、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整により、還元粘度  $\eta_{SP}/C$  の異なったゴム変性樹脂を得た。表1にその結果を記載した。

(口) リン系難燃剤

①ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-1)の製造

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフ拉斯

\* 20

18

\* ASTM-D256に準拠した方法で23°Cで測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) ビカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性的尺度とした。

【0060】(5) メルトフローレート(MFR)

流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5 kg、溶融温度200°Cの条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

(6) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した。(1/8インチ試験片)  
実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) スチレン系樹脂

A) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3}(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)}を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

\* 20

30

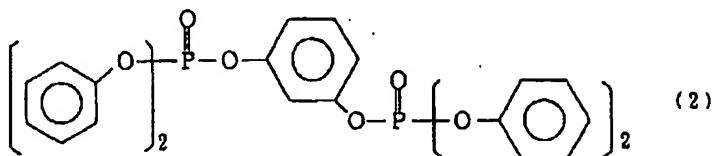
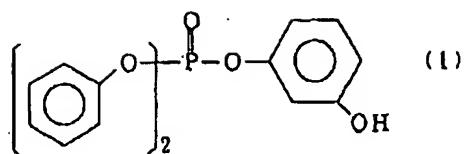
40

40

コに取り90°Cでオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180°Cまで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 東ソー(株)製、HLC-8020 移動相テトラヒドロフラン)により分析したところ、(化14)の式(1)のジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と、トリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、(化14)の式(2)の芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0062】

【化14】



## 【0063】②ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エ

ステル〔トリフェニルホスフェート(TPP)〕

市販の芳香族リン酸エステル〔大八化学工業(株)製、商品名TPP(TPP称する)〕を用いた。

## ③赤リン

市販の樹脂被覆赤リン粉末〔燐化学工業(株)製、商品名ノーバエクセル140(以後、RPと称する)〕を用いた。

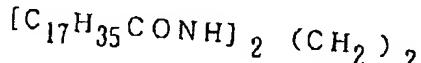
## (八) 流動性向上剤

## A) エチレンビスステアリン酸アミド(EBS)

市販のエチレンビスステアリン酸アミド〔花王(株)製商品名カオーワックスEB-FF(EBSと称する)〕を用いた。

## 【0064】

## 〔化15〕



## 【0065】

【実施例 1~10、比較例 1~3】表1記載の樹脂組成物を、機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、溶融温度200℃、回転数50 rpmで5分間溶融した。このようにして得られた樹脂組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、難燃性、ピカット軟化温度、アイソット衝撃強さ及びMFRの評価を行った。表1にその結果を示す。表1によると、ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の還元粘度ηSP/Cが小さい程、溶融粘度が低下し、着火溶融滴下性が向上するが、衝撃強度が劣る。従って、特定の還元粘度ηSP/Cの範囲においてのみ、両特性がバランスされることが分かる。また、リン系難燃剤として、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを用いることにより流動性と耐熱性のバランス特性が向上することが分かる。

## 【0066】

## 【表1】

項目	比較例 1	実施例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10		
(A) 組成物	HIPS-2 -3 -4 -1 -5 -6	ηSP/C 0.79 0.62 0.58 0.53 0.42 0.35	100 100 100 100 100 100												
	(B) EBS	R.P TPP FR-1	10 10 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10	15 10 10	15 10 10	5 5 5	15 10 10	5 5 5	5 5 5		
	難燃性 物	平均消炎秒数 UL94判定	30.5 HB*	27.0 V-2	24.3 V-2	23.7 V-2	16.5 V-2	13.1 V-2	11.4 V-2	10.9 V-2	14.4 V-2	10.8 V-2	12.8 V-2	16.9 V-2	11.9 V-2
	性	MFR (g/分)	1.5	2.5	4.5	5.5	6.2	7.8	66.2	33.7	16.8	49.3	27.0	14.4	16.8
	性	アーリット衝撃強さ Kg/cm/cm	13	11	10	9	7	3	10	11	11	8	9	9	10
	性	ビカット軟化温度 ℃	105	104	105	105	105	104	69	80	91	82	85	93	91

\* HB : UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

V-2 : UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

## 【0067】

【発明の効果】本発明は、着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組

成物を提供するものである。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。